

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

552988

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092284 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C09C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2004/002976

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. März 2004 (22.03.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

60/462,707 15. April 2003 (15.04.2003) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUEGER, Reinhold [DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (DE). KAVIRATNA, Padma [US/US]; 213 Longleaf Circle, Pooler, GA 31322 (US). KUNII, Koshiro [JP/JP]; 32, Aza Kawawaku, Shimotakaku, Taira, Iwaki-shi, Fukushima-ken 970-0221 (JP). SCHOENEFELD, Ulrich [DE/DE]; Bahnhofstrasse 61, 64404 Bickenbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

A1

(54) Title: SURFACE-MODIFIED EFFECT PIGMENTS

WO 2004/092284

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified, substrate-based effect pigments with improved properties of application. The pigments are characterized in that one or more calcined oxide layers, either alone or in admixture with sulfates, phosphates and/or borates, and an organic coating are applied to the substrate. The invention also relates to a method for producing these pigments and to the use thereof.

WO 2004/092284

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Effektpigmente mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften auf der Basis eines Substrates, wobei auf dem Substrat eine oder mehrere calcinierte Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten sowie eine organische Beschichtung aufgebracht sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Oberflächenmodifizierte Effektpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Effektpigmente mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften auf der Basis eines Substrates, wobei auf dem Substrat eine oder mehrere calcinierte Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten sowie eine organische Beschichtung aufgebracht sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Kunststoffteile und Lackschichten für Außenanwendungen sind oft über längere Zeit extremen Witterungsverhältnissen und langanhaltender intensiver Lichteinwirkung ausgesetzt, was zu einer Alterung der Materialien führt. Dies äußert sich in Verfärbungen, Versprödung sowie verminderter mechanischer und chemischer Stabilität. Ursachen hierfür sind oxidative oder photolytische Zersetzung der Bindemittel oder Zersetzung durch die Einwirkung von Wasser in flüssiger Form oder Wasserdampf. Darüber hinaus können auch die eingesetzten Pigmente, insbesondere Perlglanzpigmente enthaltend Titanoxidschichten, die Beständigkeit der Applikationsmedien gegenüber Licht- und Witterungseinflüssen verschlechtern. Der Grund dafür liegt in der Photoaktivität der Titandioxidschicht, die die photolytische Zersetzung der organischen Bestandteile des Applikationsmediums beschleunigt.

Um diese Alterungsprozesse zu hemmen, werden Formulierungen für Außenanwendungen Stabilisatoren, z. B. UV-Licht absorbierende Stoffe, zugesetzt. Zusätzlich können die Pigmente mit weiteren anorganischen Schichten versehen werden.

So beschreibt die EP 0 644 242 Polyolefinzusammensetzungen mit Titandioxid beschichteten Glimmerteilchen, die mit einer oder mehreren Schichten aus SiO_2 und Al_2O_3 beschichtet und calciniert sind. Darüber

hinaus enthält die Zusammensetzung ein Antioxidans, um die Vergilbung zu verhindern.

Neben der Photostabilität gibt es bei der Verwendung von Effektpigmenten

5 noch weitere anwendungstechnische Nachteile. So sind unbehandelte Perlglanzpigmente in manchen Applikationsmedien nur schlecht dispergierbar, bzw. neigen zur Agglomeration und zur Bildung von Stapeln. Die Agglomerate lassen sich nur schwer redispergieren, wobei die erforderlichen Scherkräfte zu einer Zerstörung der dünnen Plättchen führen

10 können. Ein weiteres Problem bei der Anwendung oxidischer Perlglanzpigmente in Lackschichten ist die verminderte Schwitzwasserbeständigkeit. Das in die organische Phase der Lackschicht eingebettete Perlglanzpigment verfügt über eine polare oxidische Oberfläche, an die Wassermoleküle angelagert werden können. In eine

15 solche Schicht eindiffundierender Wasserdampf reichert sich an der Phasengrenze an und führt zu einem Aufquellen der Grenzschicht. Daraus resultiert eine Haftungsverlust zwischen den Partikeln und der Bindemittelmatrix, was zu einer Ablösung der Lackschicht führen kann.

20 Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit können die Pigmente mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtet werden. So beschreibt die WO 99/57204 den Einsatz reaktiver Oberflächenmodifizierungsmittel zur Herstellung von Pigmenten, die eine gute Orientierung und Verteilung im Lack zeigen. Die so erhaltenen Pigmente erweisen sich aber als nachteilig

25 bezüglich der Photostabilität.

In der WO 98/13426 wird die Umsetzung frisch gefällter oxidischer Deckschichten auf Perlglanzpigmenten mit speziellen Silanen beschrieben. Die Bedingungen der Nachbeschichtung sind so gewählt, dass stets frisch gefälltes Oxidhydrat mit den Organosilanen umgesetzt wird oder sogar eine 30 Mischfällung der Metalloxidhydrate mit den Organosilanen erfolgt. Im Falle von mit Hydroxiden bzw. Oxidhydraten beschichteten Pigmenten kann es

bei der Verarbeitung in Kunststoffen zur Freisetzung von Wasser kommen, die einen unerwünschten Abbau der Polymerketten initiiert.

Es bestand daher die Aufgabe, oberflächenmodifizierte Effektpigmente auf 5 der Basis von Substraten zu finden, die eine hohe Schwitzwasser- und Lichtbeständigkeit aufweisen. Gleichzeitig sollen die Pigmente für die Verwendung in Kunststoffteilen und Folien geeignet sein und sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Medien leicht dispergierbar sein.

10 Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst durch ein oberflächenmodifiziertes Effektpigment auf der Basis eines Substrates, wobei auf dem Substrat eine oder mehrere calcinierte Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten sowie eine organische Beschichtung aufgebracht sind.

15 Als Substrate für die vorliegende Erfindung eignen sich zum Beispiel alle bekannten plättchenförmige Träger wie synthetischer oder natürlicher Glimmer, Glasplättchen, Metallplättchen, plättchenförmiges SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , oder plättchenförmiges Eisenoxid. Die Metallplättchen können unter 20 anderem aus Aluminium, Titan, Bronze, Stahl oder Silber bestehen, vorzugsweise aus Aluminium und/oder Titan. Die Metallplättchen können dabei durch entsprechende Behandlung passiviert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Träger mit einer oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten enthaltend 25 Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet sein. Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder die Mischungen hieraus können niedrig- (Brechzahl < 1.8) oder hochbrechend (Brechzahl \geq 1.8) sein. Als Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle dem

30 Fachmann bekannten Metalloxide oder Metalloxidhydrate, wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat,

Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Titanoxid, insbesondere Titandioxid, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit. Als Metallsuboxide können beispielsweise die Titansuboxide eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metalloxid-, Metall-, Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf den Träger aufgebracht. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln. Insbesondere bevorzugt sind Schichtpakete aus einer hoch- und einer niedrigbrechenden Schicht, wobei auf dem Träger eines oder mehrere dieser Schichtpakete aufgebracht sein können. Die Reihenfolge der hoch- und niedrigbrechenden Schichten kann dabei an den Träger angepasst werden, um den Träger in den Mehrschichtaufbau mit einzubeziehen. In einer weiteren Ausführungsform können die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten mit Farbmitteln oder anderen Elementen versetzt oder dotiert sein. Als Farbmittel oder andere Elemente eignen sich beispielsweise organische oder anorganische Farbpigmente wie farbige Metalloxide, z.B. Magnetit, Chromoxid oder Farbpigmente wie z.B. Berliner Blau, Ultramarin, Bismutvanadat, Thenards Blau, oder aber organische Farbpigmente wie z.B. Indigo, Azopigmente, Phthalocyanine oder auch Karminrot oder Elemente wie z.B. Yttrium oder Antimon. Effektpigmente enthaltend diese Schichten zeigen eine hohe Farbenvielfalt in bezug auf ihre Körperfarbe und können in vielen Fällen eine winkelabhängige Änderung der Farbe (Farbflop) durch Interferenz zeigen.

Die äußere Schicht auf dem Träger ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein hochbrechendes Metalloxid. Diese äußere Schicht kann zusätzlich auf den oben genannten Schichtpaketen oder bei hochbrechenden Trägern Teil eines Schichtpaketes sein und z.B. aus TiO₂,
5 Titansuboxiden, Fe₂O₃, SnO₂, ZnO, ZrO₂, Ce₂O₃, CoO, Co₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃ und/oder Mischungen davon, wie zum Beispiel Ilmenit oder Pseudobrookit, bestehen. TiO₂ ist besonders bevorzugt.

10 Beispiele und Ausführungsformen der oben genannten Materialien und Pigmentaufbauten finden sich z.B. auch in den Research Disclosures RD 471001 und RD 472005, deren Offenbarungen hiermit unter Bezugnahme mit eingeschlossen sind.

15 Die Dicke der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus beträgt üblicherweise 3 bis 300 nm und im Falle der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus vorzugsweise 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten beträgt vorzugsweise 4 bis 50 nm.

20 Darüber hinaus ist auch die Verwendung anderer Substrate, wie z. B. sphärischer Partikel oder nadelförmiger Substrate, die mit den oben genannten Schichten belegt sein können, in der erfindungsgemäßen Nachbeschichtung möglich.

25 Für die Oxidschicht bzw. Oxidschichten, die auf das Substrat aufgebracht werden, eignen sich die Oxide von Al, Si, Zr, Ce, Zn, Fe und/oder Mischungen hieraus, vorzugsweise werden Al₂O₃, Ce₂O₃, ZnO, ZrO₂ und/oder SiO₂ eingesetzt. Schichten dieser Oxide zeichnen sich durch 30 hohe Transparenz, fehlende oder geringe Eigenfarbe und hohen Glanz aus, so dass die coloristischen Eigenschaften der Substrate nicht verändert

werden. Weiterhin ergeben diese Materialien nach dem Calcineren wasserfreie und chemisch inerte Oberflächen.

5 Darüber hinaus können neben den alleinig abgeschiedenen Oxiden auch Mischungen von Oxiden mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten eingesetzt werden. Beispiele für Sulfate sind $ZnSO_4$, $CaSO_4$, für Phosphate $AlPO_4$, $CePO_4$ und für Borate $AlBO_4$.

10 Die auf der calcinierten Oxidschicht aufgebrachte organische Beschichtung agiert als Kupplungsreagenz und kann aus Organosilanen, -aluminaten, -titanaten und/oder zirkonaten der allgemeinen Formel



15 mit $X = OH$, Halogen, Alkoxy, Aryloxy

$Z = Si, Al, Ti, Zr$

$R = Alkyl, Phenyl$ oder Wasserstoff

$B = organische$, zumindest bifunktionelle Gruppe (Alkylen, Alkylenoxyalkylen)

20 $Y = Amino$ -, substituierte Amino-, Hydroxy-, Hydroxyalkyl-, Siloxan-, Acetoxy, Isocyanat-, Vinyl-, Acryloyl-, Epoxy-, Epoxypropoxy-, Imidazol- oder Ureidogruppe

$n, m = 0,1,2,3$ mit $n+m \leq 3$ bestehen.

25 Die Kupplungsreagenzien bestehen aus einer Ankergruppe ($X_{4-n-m}Z$), die an die Oberfläche bindet, wenigstens einer hydrophoben Gruppe (R, B) sowie einer oder mehrerer funktioneller Gruppe (Y). Vorzugsweise handelt es sich bei den Kupplungsreagenzien um Verbindungen mit $Z = Si$.

Bevorzugt besteht die Ankergruppe aus Alkoxy silanen, die durch

30 hydrolytische Reaktionsbedingungen in entsprechende Hydroxygruppen überführt werden können. Letztere können an die calcinierte Metalloxidoberfläche binden und die Verankerung über Sauerstoffbrücken

bewirken. Darüber hinaus können auch Mischungen verschiedener Kupplungsreagenzien eingesetzt werden, die als Mischung oder einzeln aufgebracht werden können.

5 Durch die Wahl geeigneter funktioneller Gruppen kann die organische Beschichtung dem Einsatzmedium angepasst werden. Darüber hinaus können durch Reaktion der funktionellen Gruppen mit entsprechenden Funktionalitäten in den Applikationsmedien zusätzliche Bindungen zwischen Pigment und Medium über das Kupplungsreagenz erzeugt

10 werden. In einer besonderen Ausführungsform wird die Oberfläche der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer dem Einsatzmedium angepassten Kombination von organischen Funktionalitäten modifiziert. Hierzu eignet sich auch der Einsatz von Mischungen verschiedener Kupplungsreagenzien innerhalb der organischen Beschichtung. Die

15 Hydrophobie der Pigmentoberfläche kann durch Integration von alkylhaltigen Kupplungsreagenzien wie z. B. Alkylsilanen angepasst werden. Neben den Organosilanen ist auch der Einsatz ihrer Hydrolysate sowie homogener und heterogener Oligomere und/oder Polymere bevorzugt, die ebenfalls alleinig oder in Kombination mit Silanen,

20 Zirkonaten, Aluminaten, Zirkonaluminaten und/oder Carboxyzirkonaluminaten als organische Beschichtung eingesetzt werden können. Im besonderen bevorzugt ist eine organische Beschichtung mit Mischungen verschiedener Kupplungsreagenzien, insbesondere mit voneinander unterschiedlichen funktionellen Gruppen Y, die eine

25 besondere Anwendungsbreite gewährleistet.

Beispiele für Organosilane sind Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, i-Octyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan,

30 Hexadecyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, vorzugsweise n-Octyltrimethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Als oligomere, alkoholfreie Organosilanhydrolysate eignen sich unter anderem die unter dem

Handelsnamen „Dynasylan®“ von der Fa. Sivento vertriebenen Produkte, wie z. B. Dynasylan HS 2926, Dynasylan HS 2909, Dynasylan HS2907, Dynasylan HS 2781, Dynasylan HS 2776, Dynasylan HS 2627. Darüber hinaus eignet sich oligomeres Vinylsilan als auch Aminosilanhydrolysat als 5 organische Beschichtung. Funktionalisierte Organosilane sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 1,3-bis(3-glycidoxypipropyl)-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxan, 10 Ureidopropyltriethoxysilan, bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan. Beispiele für polymere Silansysteme sind in WO 98/13426 beschrieben und werden z. B. von der Fa. Sivento unter dem 15 Warenzeichen Hydrosil® vertrieben.

Die Menge der organischen Beschichtung beträgt zwischen 0.2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gew.-%.

20 Weiterhin wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass ein plättchenförmiges Substrat mit einer oder mehreren Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten beschichtet wird, anschließend calciniert 25 und eine organische Beschichtung aufgebracht wird.

Die Beschichtung mit einer oder mehreren Oxidschichten kann sowohl nasschemisch als auch über Sol-Gel-Verfahren erfolgen, vorzugsweise erfolgt die Auffällung nasschemisch. Bei nasschemischer Aufbringung 30 erfolgt eine Beschichtung mit den entsprechenden Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxidhydraten. Dazu werden die plättchenförmigen Substrate in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, suspendiert und mit Lösungen

der Metallsalze versetzt. Hierbei werden die Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate auf die Substrate aufgefällt. Als Ausgangsverbindungen eignen sich die entsprechenden Halogenide, Nitrate und/oder Sulfate, vorzugsweise werden die entsprechenden Halogenide und/oder Nitrate eingesetzt. Der für die Fällung des jeweiligen Materials erforderliche pH-Wert wird fachmännisch eingestellt und optimiert. Die Sulfate, Phosphate und/oder Borate können zusammen mit den Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxidhydraten aus geeigneten Metallsalzen sowie aus entsprechenden Sulfat-, Phosphat oder Boratquellen mit aufgefällt werden. Als Sulfatquellen eignen sich Schwefelsäure und alle löslichen Sulfate wie z. B. Natriumsulfat, Kaliumsulfat oder Lithiumsulfat, als Phosphatquellen Phosphorsäure oder alle löslichen Phosphate wie z. B. Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat oder Kaliumphosphat und als Boratquellen alle löslichen Borate wie z. B. Natriumborat oder Natriumdiborat. Die Menge der Sulfate, Phosphate und/oder Borate sowie die Fällungsbedingungen, wie z. B. pH-Wert oder Temperatur können in fachmännischer Weise optimiert werden. Die Dicke der aufgefällten Schicht beträgt 0.5–20 nm, vorzugsweise 1–10 nm.

Die auf diese Weise erhaltenen Pigmente werden anschließend calciniert. Die Calcinierung kann bei Temperaturen von 250–900°C, vorzugsweise bei 600–900°C erfolgen. Durch die Calcinierung werden die aufgefällten Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate entwässert, in die entsprechenden Oxide überführt und verdichtet.

Nach der Calcinierung wird die organische Beschichtung aufgebracht. Die Aufbringung der Kupplungsreagenzien erfolgt in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 60°C, vorzugsweise oberhalb von 70°C. Als Lösungsmittel eignen sich organische Lösungsmittel, Wasser oder Mischungen hieraus, bevorzugt wird Wasser verwendet. Die für die Aufbringung der organischen Beschichtung nötige Reaktionszeit liegt bei mindestens 5 Minuten, vorzugsweise erfolgt sie über einen Zeitraum von 10 bis 90 Minuten, kann

aber auch beliebig verlängert werden. Das erhaltene Pigment wird nach für den Fachmann gebräuchlichen Methoden aufgearbeitet und isoliert, z. B. durch Filtration, Trocknung und Siebung.

5 Die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Effektpigmente zeichnen sich durch verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik aus. Durch die Calcinierung werden die Oxidschichten dehydratisiert und verdichtet, was zu einer Verminderung der Porosität der Pigmentoberfläche führt. An der verdichteten Oberfläche

10 kann weniger Wasser absorbiert werden und damit können die nachteiligen Wirkungen von in der Grenzschicht adsorbiertem Wasser im Lack vermindert werden. Durch die Calcinierung wird auch chemisch in Form von Hydroxiden oder Oxidhydraten gebundenes Wasser entfernt. Dies hat Vorteile bei der Anwendung der Pigmente in Kunststoffen, da vorhandenes

15 Wasser in thermoplastischen Polymeren wie z. B. in Polyester, bei höheren Temperaturen zur hydrolytischen Zersetzung des Polymers führen kann. Im Falle von mit Hydroxiden bzw. Oxidhydraten beschichteten Pigmenten kann es bei der Kunststoffverarbeitung zur Freisetzung von Wasser kommen, das den unerwünschten Abbau der Polymerketten

20 initiiert. Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten kann durch die Calcinierung der Oxidschicht auch bei der Verarbeitung der Pigmente in Kunststoffen kein Wasser austreten, so dass sie für diesen Anwendungsbereich besonders geeignet sind. Durch die organische Beschichtung werden die Oberflächeneigenschaften der calcinierten

25 Oxidschichten positiv beeinflusst. Die mit der organischen Beschichtung nachbeschichteten Oberflächen sind hydrophober und weniger polar als die un behandelten Oxidoberflächen und sind damit von Bindemitteln und organischen Lösungsmitteln besser benetzbar. Daraus resultiert eine bessere Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Pigmente mit den bei der

30 Anwendung verwendeten Bindemittelsystemen. Ferner hemmt die organische Beschichtung wegen ihrer sterischen Abschirmung der

Pigmentoberfläche die Agglomeration der Pigmentpartikel und verbessert so deren Dispergierbarkeit.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente eine gute
5 Haftung der organischen Beschichtung auf den ansonsten chemisch
resistenten oxidischen Oberflächen. Dies war nicht zu erwarten, denn die
US 5, 759, 255 lehrt, dass Silankupplungsreagenzien nur auf frisch
gefällten Oxidhydratschichten, z. B. hydratisiertem Al_2O_3 , zu binden
vermögen. Von einer Calcinierung der anorganischen Nachbeschichtung
10 wird ausdrücklich abgeraten.

Aufgrund der verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften eignen
sich die hier beschriebenen oberflächenmodifizierten Effektpigmente für
eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit
15 weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen
oberflächenmodifizierten Effektpigmente zur Pigmentierung von Kosmetika,
Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Folien, in
Sicherheitsanwendungen, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz oder zur
Saatguteinfärbung. Die Einarbeitung der Pigmente in die jeweiligen
20 Applikationsmedien kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren
erfolgen.
Druckfarben enthaltend Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung
eignen sich für alle bekannten Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck,
Flexodruck, Tiefdruck oder Offsetdruck. Bevorzugt eingesetzt werden die
25 erfindungsgemäßen Pigmente in Lacken wie z. B. in Autolacken oder
Wasserlacken, die aufgrund der besonderen Stabilität der Pigmente für alle
Innen- und Außenanwendungen geeignet sind. Alle dem Fachmann
bekannten Kunststoffe und Folien können vorteilhaft mit Pigmenten gemäß
der vorliegenden Erfindung pigmentiert werden, wobei die Einbindung der
30 Pigmente sowohl rein physikalisch durch Mischung als auch chemisch
durch Reaktion entsprechender funktioneller Gruppe in der organischen
Beschichtung mit dem Kunststoff erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sich ebenso zur Verwendung in Abmischungen mit organischen Farbstoffen und/oder Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen 5 Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten 10 und Füllern gemischt werden.

Als Füllstoffe sind z.B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaninharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, $BiOCl$, 15 Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe zu nennen. Bezuglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

25 **Beispiele:**

Beispiel 1

100 g Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-50 μm werden in 1 l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 42%ige Lösung von 55 g $TiCl_4$ innerhalb 3 30 Stunden zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 2.2 gehalten wird. Anschließend wird 30 min nachgerührt.

Das entstandene Zwischenprodukt enthält ca. 29% Titandioxid (als Hydrat) bezogen auf den Glimmeranteil.

Die Suspension kann zum gewünschten Basispigment aufgearbeitet, d.h.

5 gewaschen, getrocknet, bei 600 bis 900°C calciniert und anschließend gesiebt werden. Das Pigment wird daraufhin wieder in Wasser suspendiert und unter Rühren auf die o.a. Temperatur aufgeheizt. Alternativ kann der anorganische Nachbeschichtungsteil direkt in der Muttersuspension aufgebracht werden.

10 Die o.a. Suspension oder 129 g calciniertes Basispigment in 1.3 l Wasser wird unter kräftigem Rühren auf 75°C aufgeheizt, der pH-Wert mit NaOH auf 6.0 eingestellt und 122 ml einer Aluminiumchlorid*6 H₂O-Lösung (10 g/l) innerhalb 2 Stunden zudosiert. Mit Natronlauge wird dabei der pH-Wert konstant gehalten. Im Anschluss wird mindestens 30 Minuten

15 nachgerührt.

Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 30 min bei 750°C calciniert und entsprechend der gewünschten

20 Korngröße gesiebt.

Das erhaltene silberfarbige Pigment enthält eine Beschichtung mit 2% Aluminiumoxid.

Organische Nachbehandlung:

25 100 g des vorbehandelten Pigments werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder Natronlauge auf 8.0 eingestellt. Jeweils 2 g der Silane Dynasylan® AMMO, MEMO und GLYMO werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben und der Ansatz anschließend 60 Minuten nachgerührt. Das nachbeschichtete

30 Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

Beispiel 2

100 g Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 1 l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 10%ige Lösung von 3.35 g SnCl₄ innerhalb 5 einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 1.8 gehalten wird. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird eine wässrige 42%ige Lösung von 237 g TiCl₄ innerhalb 12 Stunden zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 1.8 gehalten wird. Anschließend wird 30 min nachgerührt.

10 Das entstandene Zwischenprodukt enthält ca. 2% Zinnoxid und 100% Titandioxid (als Hydrat) bezogen auf den Glimmeranteil.

15 Die Suspension kann zum gewünschten Basispigment aufgearbeitet, d.h. gewaschen, getrocknet, bei 600 bis 900°C calciniert und anschließend gesiebt werden. Das Pigment wird daraufhin wieder in Wasser suspendiert und unter Rühren auf die o.a. Temperatur aufgeheizt. Alternativ kann der anorganische Nachbeschichtungsteil direkt in der Muttersuspension aufgebracht werden.

20 Die o.a. Suspension oder 200 g calciniertes Basispigment in 2.2 L Wasser werden unter Rühren auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Natronlauge oder Salzsäure auf 3.0 eingestellt. Innerhalb 30 Minuten werden 10%ige Lösungen von 2.3 g CeCl₃ * 7 H₂O und 18.9 g AlCl₃ * 6 H₂O nacheinander zudosiert. Mit Natronlauge wird dabei der pH-Wert 25 konstant gehalten. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird der pH-Wert innerhalb 60 Minuten auf 5 eingestellt und danach weitere 30 Minuten nachgerührt.

30 Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 45 min bei 750°C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt.

Das erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von 0.5% Ceroxid und 2% Aluminiumoxid.

Organische Nachbehandlung:

5 100 g des vorbehandelten Pigments werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder Natronlauge auf 8.0 eingestellt. Jeweils 2 g der Silane Dynasylan® AMMO, MEMO und GLYMO werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben und anschließend 60 Minuten nachgerührt. Das nachbeschichtete Pigment wird

10 durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

15 Beispiel 3

Die nach Beispiel 2 hergestellte Suspension oder 200 g calciniertes Basispigment in 2.2 L Wasser wird unter Rühren auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Natronlauge oder Salzsäure auf 3.0 eingestellt. Innerhalb 2 Stunden wird eine 10%ige Lösung von 15.7 g $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ unter

20 kräftigem Rühren zudosiert, wobei der pH-Wert mit Natronlauge konstant gehalten wird. Anschließend wird der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf 5.0 eingestellt und danach weitere 30 Minuten nachgerührt.

25 Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 45 min bei 750°C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt.

Das erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von 3% Zirkoniumoxid.

30 Organische Nachbehandlung

100 g des vorbehandelten Pigments werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder

Natronlauge auf 3.0 eingestellt. 20 ml einer 20%igen Lösung von Dynasylan® HS 2929 werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben und anschließend 30 Minuten nachgerührt. Der pH-Wert wird anschließend mit Natronlauge innerhalb 60 Minuten auf 7.0 gestellt. Das nachbeschichtete
5 Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

10 Beispiel 4

100 g mit Rutil beschichtete Siliciumdioxid-Blättchen (Colorstream® Viola Fantasy) werden in 1 l Wasser unter Rühren auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure auf 4.5 eingestellt. Innerhalb 2 Stunden wird eine 10%ige Lösung von 26.1 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ unter kräftigem Rühren zudosiert, wobei der pH-Wert mit Natronlauge konstant gehalten wird.
15 Anschließend wird der pH-Wert innerhalb von 30 Minuten auf 6.5 eingestellt und weitere 30 Minuten nachgerührt.

20 Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 45 min bei 750°C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt.
Das erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von 3% Aluminiumoxid.

25 Organische Nachbehandlung

500 g des vorbehandelten Pigments werden in einem heizbaren Mischer mit 50 ml einer 10%igen Lösung von Dynasylan® HS 2926 gleichmäßig benetzt. Anschließend wird unter Mischen 2 Stunden Erwärmung auf 80°C erwärmt. Das nachbeschichtete Pigment nach Abkühlung auf
30 Raumtemperatur auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

Beispiel 5

100 g mit Rutil beschichtete Aluminiumoxid-Blättchen (Xirallic® Sunbeam Gold) werden in 1 l Wasser unter Rühren auf 75°C aufgeheizt, der pH-Wert mit Salzsäure auf 2.0 eingestellt und 9.5 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in der Suspension aufgelöst. Innerhalb 10 Minuten wird 7 g TEOS (Tetraethoxysilan) zugegeben, 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf 6.5 eingestellt.

5 Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 45 Minuten bei 750°C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt. Das erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von 2% Siliciumdioxid und 2% Aluminiumoxid.

10
15
Organische Nachbehandlung
100 g des vorbehandelten Pigments werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder Natronlauge auf 8.0 eingestellt. Jeweils 1.5 g Dynasylan® AMMO, MEMO GLYMO werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben. Nach einer ersten Nachrührzeit von 30 Minuten wird 0.5 g n-Octyltrimethoxysilan zugegeben und weitere 30 Minuten nachgerührt. Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 20
25 40 µm gesiebt.

Beispiel 6

100 g frisch mit Rutil beschichtete Glasplättchen mit einer Substrat-Dicke von unter 1 µm und einem Rutilgehalt von 20%, bezogen auf das Pigment, werden in ca. 1.5 l Wasser unter Rühren auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Natronlauge auf 9.0 eingestellt. Innerhalb 2 Stunden werden 100

ml einer Natriumwasserglaslösung mit einem Kieselsäuregehalt von 5% zugegeben, wobei der pH-Wert mittels 2.5%iger Schwefelsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert mit Schwefelsäure innerhalb von 30 Minuten auf 7.5 gestellt.

5

Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150°C wird das Pigment 45 Minuten bei 700°C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt.

10

Das erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von 5% Siliciumdioxid.

Organische Nachbehandlung:

100 g des vorbehandelten Pigments werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder

15

Natronlauge auf 8.0 eingestellt. Jeweils 2 g der Silane Dynasylan® AMMO und GLYMO werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben und 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird 2 g Manchem C (Carboxyzirconiumaluminat von Rhone-Poulenc Chemicals) zugegeben und weitere 30 Minuten nachgerührt. Das nachbeschichtete Pigment wird durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

25

Vergleichsbeispiel 1

100 g des in Beispiel 1 beschriebenen uncalcinierten Basispigments ohne Aluminiumoxid-Beschichtung werden in 1 l Wasser suspendiert, der Ansatz auf 75°C aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure oder Natronlauge auf 8.0 eingestellt. Jeweils 2 g der Silane Dynasylan® AMMO, MEMO und

30

GLYMO werden innerhalb 10 bis 20 Minuten zugegeben und anschließend 60 Minuten nachgerührt. Das nachbeschichtete Pigment wird durch

Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 120 bis 160°C wird das Pigment auf eine Korngröße kleiner 40 µm gesiebt.

Vergleichsbeispiel 2: [Eckart WO 99/57204 Beispiel 10]

5 100 g Iridin® 103 werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 26 ml 1N Kalilauge versetzt. Nach weiteren 5 Minuten wird 1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar 10 gefolgt von 30 mg α,α' -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz röhrt noch weitere 4 h bei 80°C. Dann lässt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

15

Nach den folgenden Prüfmethoden wurden die erfindungsgemäßen Pigmente sowie die Pigmente aus den Vergleichsbeispielen untersucht:

Photoaktivität:

20

Die Pigmentproben werden in eine Kunststoffmatrix eingearbeitet und der Umfang der Reduktion von Pb^{2+} zu Pb visuell bestimmt. Die Beurteilung der Graufärbung erfolgt nach ISO 105-Part A 02 (entspricht DIN 54 001). Die Prüfskala reicht von 5 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht).

25

Kondenswasserprüfung:

Die Pigmentproben werden in ein Wasserbasislacksystem eingearbeitet und die Prüfproben per Spritzapplikation hergestellt.

30

Die Prüfung erfolgte nach DIN 50 017 (Kondenswasserklimate) 1 Stunde und 4 Stunden nach Belastungsende. Prüfparameter sind die Haftung

(Gitterschnitt, Prüfskala von 0 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht)) und die Abbildungsschärfe (DOI, Prüfskala von 10 (sehr gut) bis 0 (sehr schlecht)).

Ergebnisse des Photostabilitäts- und Kondenswassertests:

5 Die Ergebnisse der Photostabilitäts- und Kondenswassertests sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

| 10 | Probe | Photo-aktivität | Haftung | | DOI | |
|----|-------|-----------------|---------|-----|-----|-----|
| | | | 1 h | 4 h | 1 h | 4 h |
| | 1 | 3 | 1 | 0 | 5 | 8 |
| | 2 | 3-4 | 0 | 0 | 4 | 7 |
| | 3 | 3-2 | 1 | 0 | 5 | 8 |
| | 4 | 3-2 | 1 | 0 | 6 | 9 |
| 15 | 5 | 3-2 | 1 | 0 | 6 | 8 |
| | 6 | 3-2 | 0 | 0 | 4 | 7 |
| | V1 | 1 | 1 | 0 | 3 | 6 |
| | V2 | 2-1 | 1 | 0 | 5 | 8 |

20

Bei den Beispielen 1, V1 und V2 handelt es sich um Silberpigmente mit verhältnismäßig geringem Titandioxid-Anteil. Diese Pigmente sind auch ohne spezielle Nachbehandlung weniger photoaktiv im Vergleich zu Interferenz-Pigmenten mit höherem Rutil-Anteil (Proben 2, 3 und 5). Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die anorganische Nachbeschichtung eine Absenkung der Photoaktivität zu erreichen ist.

25

30

Ansprüche

1. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente auf der Basis eines Substrates, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Substrat eine oder mehrere calcinierte Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten sowie eine organische Beschichtung aufgebracht sind.
5
2. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die calcinierte Oxidschicht aus den Oxiden von Al, Si, Zr, Zn, Ce, Fe oder Mischungen hieraus besteht.
10
3. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung aus Organosilanen, -aluminaten, -titanaten, -zirkonaten und/oder Mischungen hieraus besteht.
15
4. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein plättchenförmiger Träger und/oder ein mit einer oder mehreren Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten beschichteter plättchenförmiger Träger ist.
20
5. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Dicke der calcinierter Oxidschichten der Nachbeschichtung 0.5-20 nm beträgt.
25
6. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenmodifizierten Effektpigmentes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Substrat eine oder mehrere Oxidschichten allein oder in Mischung mit Sulfaten, Phosphaten und/oder Boraten aufgebracht werden,
30

anschließend calciniert und eine organische Beschichtung aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein plättchenförmiger Träger und/oder ein mit einer oder mehreren Metallocid-, Metallocidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten beschichteter plättchenförmiger Träger ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufbringung der Oxidschicht nasschemisch und/oder im Sol-Gel-Verfahren erfolgt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Calcinierung bei Temperaturen von 250 bis 900°C erfolgt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung aus Organosilanen, -aluminaten, -titanaten, -zirkonaten und/oder Mischungen hieraus besteht.
- 25 11. Verwendung oberflächenmodifizierter Effektpigmente nach Anspruch 1 in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Folien, in Sicherheitsanwendungen, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz oder zur Saatguteinfärbung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | EP 0 757 085 A (MERCK PATENT GMBH) 5 February 1997 (1997-02-05) column 1, lines 10,11 column 3, line 45 – column 4, line 42 column 9, line 20 | 1-11 |
| X | EP 0 644 242 A (MEARL CORP) 22 March 1995 (1995-03-22) cited in the application | 1,2,4, 6-9,11 |
| A | claim 12; examples 1,4 | 3,5,10 |
| A | WO 99/57204 A (KIEHL ALFRIED ; GREIWE KLAÜS (DE); ECKART STANDARD BRONZEPULVER (DE)) 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application the whole document | 1-11 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

25 June 2004

Date of mailing of the International search report

06/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002976

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0757085 | .A 05-02-1997 | JP CN DE DE EP TW US | 9048930 A 1146470 A ,B 69625650 D1 69625650 T2 0757085 A2 396194 B 5688314 A | 18-02-1997 02-04-1997 13-02-2003 13-11-2003 05-02-1997 01-07-2000 18-11-1997 |
| EP 0644242 | A 22-03-1995 | US AT CA DE DE EP ES JP JP | 5376698 A 176679 T 2132570 A1 69416476 D1 69416476 T2 0644242 A2 2130347 T3 3500543 B2 7228730 A | 27-12-1994 15-02-1999 22-03-1995 25-03-1999 17-06-1999 22-03-1995 01-07-1999 23-02-2004 29-08-1995 |
| WO 9957204 | A 11-11-1999 | DE AU AU CA WO DE EP ES JP | 19820112 A1 753298 B2 4895699 A 2329976 A1 9957204 A1 59902130 D1 1084198 A1 2178450 T3 2002513838 T | 11-11-1999 17-10-2002 23-11-1999 11-11-1999 11-11-1999 29-08-2002 21-03-2001 16-12-2002 14-05-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002976

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 757 085 A (MERCK PATENT GMBH) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Spalte 1, Zeilen 10,11 Spalte 3, Zeile 45 – Spalte 4, Zeile 42 Spalte 9, Zeile 20 | 1-11 |
| X | EP 0 644 242 A (MEARL CORP) 22. März 1995 (1995-03-22) in der Anmeldung erwähnt | 1,2,4, 6-9,11 |
| A | Anspruch 12; Beispiele 1,4 | 3,5,10 |
| A | WO 99/57204 A (KIEHL ALFRIED ; GREIWE KLAUS (DE); ECKART STANDARD BRONZEPULVER (DE)) 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-11 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 25. Juni 2004 | 06/07/2004 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Werner, H |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002976

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--------------------------------|--|----------------------------|
| EP 0757085 | A | 05-02-1997 | | JP 9048930 A | | 18-02-1997 |
| | | | | CN 1146470 A , B | | 02-04-1997 |
| | | | | DE 69625650 D1 | | 13-02-2003 |
| | | | | DE 69625650 T2 | | 13-11-2003 |
| | | | | EP 0757085 A2 | | 05-02-1997 |
| | | | | TW 396194 B | | 01-07-2000 |
| | | | | US 5688314 A | | 18-11-1997 |
| EP 0644242 | A | 22-03-1995 | | US 5376698 A | | 27-12-1994 |
| | | | | AT 176679 T | | 15-02-1999 |
| | | | | CA 2132570 A1 | | 22-03-1995 |
| | | | | DE 69416476 D1 | | 25-03-1999 |
| | | | | DE 69416476 T2 | | 17-06-1999 |
| | | | | EP 0644242 A2 | | 22-03-1995 |
| | | | | ES 2130347 T3 | | 01-07-1999 |
| | | | | JP 3500543 B2 | | 23-02-2004 |
| | | | | JP 7228730 A | | 29-08-1995 |
| WO 9957204 | A | 11-11-1999 | | DE 19820112 A1 | | 11-11-1999 |
| | | | | AU 753298 B2 | | 17-10-2002 |
| | | | | AU 4895699 A | | 23-11-1999 |
| | | | | CA 2329976 A1 | | 11-11-1999 |
| | | | | WO 9957204 A1 | | 11-11-1999 |
| | | | | DE 59902130 D1 | | 29-08-2002 |
| | | | | EP 1084198 A1 | | 21-03-2001 |
| | | | | ES 2178450 T3 | | 16-12-2002 |
| | | | | JP 2002513838 T | | 14-05-2002 |